PROCESO INTEGRAL DE OBTENCIÓN DE GLICEROL COMO SUBPRODUCTO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL, A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA

(Integral process of obtaining glycerol as a by-product of biodiesel production from castor oil)

Leonel Romero, Ricardo Cortez, Lizzmary Sánchez, Marcela Piracoca, Lina Ayala, Yeimy Becerra Castro

Escuela de Ingeniería Industrial, Uptc. Grupo de investigación Observatorio. Correos: biouptc@yahoo.com / shenka ing@hotmail.com

(Recibido 15 de Mayo de 2012 y Aceptado 25 de Octubre de 2012)

Resumen:

El biodiésel es obtenido desde hace cerca de diez años en Europa, pero ahora, que ha tomado fuerza como combustible para motores diésel, se espera un claro aumento en la producción de esta clase de combustibles en un futuro próximo. El biodiésel es obtenido de la reacción de transesterificación de aceite de higuerilla con metanol, de la cual resulta como subproducto principal el glicerol, con un contenido aproximado del 10 %. Además se presentan residuos de catalizador, jabones, restos de metanol, mono y diglicéridos en pequeños porcentajes. En este estudio se plantea la separación, purificación y caracterización del glicerol obtenido a partir de la reacción de transesterificación del aceite de higuerilla, con el propósito de poder comercializarlo en el mercado nacional o internacional, de manera que cumpla con los estándares de calidad, lo cual significa obtener un glicerol puro y con las características fisicoquímicas y técnicas adecuadas. La separación glicerina-esteres metílicos se realiza por decantación, obteniéndose un porcentaje de glicerol cercano al 70 %. Este porcentaje es aumentado posteriormente mediante el proceso de purificación, utilizando ácido clorhídrico. La caracterización del glicerol fue llevada a cabo mediante pruebas fisicoquímicas y organolépticas. El proceso de purificación permitió obtener un glicerol con un porcentaje de pureza cercano al 98 %. También se comprobó, por la comparación con datos teóricos, que los remanentes influyeron en las propiedades fisicoquímicas.

Palabras clave: glicerol, obtención, separación, purificación, caracterización, aceite de higuerilla

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el glicerol se origina esencialmente como producto secundario de la industria oleoquímica (65 %). De hecho, el glicerol constituye el subproducto más importante de esta industria, (aproximadamente el 10 % de su producción total), lo que aumenta la rentabilidad de los procesos oleoquímicos (Germen, 2005). La producción de biodiésel en la Unión Europea ha aumentado exponencialmente en los últimos años, hasta alcanzar un valor de 1.7 millones de toneladas en el año 2004, lo que

Abstract:

The biodiesel is obtained from about 10 years ago in Europe, and now that it has taken hold as fuel for diesel engines, it is expected a clear increase in the production of this class of fuels in a the near future. The biodiesel is derived from the transesterification reaction of castor oil with methanol, which is the main by-product the glycerol with an approximate content of 10%. Besides catalyst residuals, soaps, methanol traces, mono and diglycerides in small percentages are presented. This study proposes the separation, purification and characterization of the glycerol obtained from the transesterificación reaction of the castor oil, in order to be able to market it in the national or international market, so that it fulfills the standards of quality, which means getting a pure glycerol and the appropriate physico-chemical characteristics and techniques. The glycerin-methyl esters separation is carried out by decantation being obtained a percentage of around 70% glycerol. This percentage is subsequently increased through the purification process, using hydrochloric acid. Glycerol characterization was carried out by physicochemical and organoleptic tests. The purification process allowed us to obtain a glycerol with a percentage of purity close to 98%. It was also tested by comparison with theoretical data that remnants influenced in the physiochemical properties.

Keywords: glycerol, obtaining, purification, separation, characterization, castor oil.

Igualmente, la participación de los biocarburantes en la Unión Europea debía aumentar del 2 % al 5.75 %, en el año 2010. Con respecto a esta información, se estima que en los próximos años sobrevendrá gran excedente de glicerol a menor precio en Europa y en los países productores de biodiésel, lo que puede reducir la competitividad de la industria oleoquímica de estas regiones (Galdeano, 2005).

Existen otras materias primas que pueden tener cabida en la obtención de biodiésel. Aunque no tienen el potencial de producción de la palma, pueden participar como aditivos para mejorar algunas propiedades inadecuadas del

Si bien las zonas cultivadas en el centro del país se encuentran por debajo de lo que existió en la década del 80, hay empresas promoviendo su reactivación a nivel nacional. Además, algunos investigadores aseguran que el aceite de higuerilla es la mejor materia prima para obtener biodiesel, porque es soluble en alcohol y no requiere suministro de calor durante la reacción, lo que reduce los costos de obtención (Agudelo, et al., 2003).

El caso particular de biodiésel a partir de aceite de higuerilla, es un proyecto que se está trabajando actualmente en Boyacá, en fase de experimentación, por medio de cultivos pilotos, los cuales se utilizarán para efectuar investigaciones con biodiésel. La higuerilla es vista como maleza, ya que esta no proporciona un aceite comestible, debido al radical OH que contiene su estructura, por lo que su cultivo no es muy llamativo, aunque bien tecnificado sería relativamente sencillo y económico, información que vale tener en cuenta, ya que Colombia importa aceite de ricino en una cantidad de 338 toneladas por año.

La higuerilla tiene propiedades especiales y altos contenidos de aceite (contiene varios ácidos grasos, en especial el ácido ricinoléico en proporciones del 90 %). Esta es una especie con gran potencial para el uso industrial, ya que el aceite de ricino que se extrae de sus semillas es utilizado en la fabricación de múltiples productos, como: barnices, jabones, cosméticos, lubricantes para motores de aviones y turbinas, plastificantes adhesivos, pinturas, lacas, resinas, fluidos para frenos hidráulicos, en suma, más de 150 productos. Debido a la composición química particular del aceite de ricino, este se vuelve muy valioso para la industria del biodiésel.

El aceite de higuerilla es el único en su género cuyas propiedades químicas de transformación son óptimas, ya que contiene ácido ricinoléico, el cual es un ácido graso de 18 carbonos, con un doble enlace en los carbonos 9 y 10, y un grupo hidroxilo en el carbono 12. El grupo hidroxilo en el aceite de higuerilla, le aporta unas propiedades especiales: solubilidad en alcoholes, relativa insolubilidad en hidrocarburos alifáticos, viscosidad y gravedad específicas relativamente altas. Además, compatibilidad con resinas y gomas naturales, aceites, ceras, resinas sintéticas (termoplásticas termófilas) y celulósicas. Los grupos funcionales hidroxilo doble enlace y éster proveen sitios de relación para la obtención de muchos derivados.

En este contexto, es preciso examinar urgentemente recientes y diferentes aplicaciones para el glicerol a partir del aceite higuerilla. Si bien este compuesto puede emplearse como combustible, existe otra clase de productos en los cuales puede ser transformado, como el ácido mesoxálico, que posee un alto valor añadido en el mercado. Un gramo de glicerol cuesta 0,26 euros, mientras que un gramo de ácido mesoxálico cuesta 4 euros (Pagliaro, 1998).

Así, a partir de la fermentación, la oxidación catalítica, la

La producción de hidrógeno a partir del glicerol en fase acuosa, también se está investigando en la actualidad. Sin embargo, una de las alternativas más recientes y más interesantes, consiste en la transformación de este en productos que puedan sustituir parcialmente al gasóleo de automoción. En este contexto, el glicerol puede transformarse en dos tipos de productos diferentes: éteres de glicerol, a partir de su eterificación con olefinas ligeras; o esteres de glicerol, a partir de su esterificación con ácidos carboxílicos o su transesterificación con esteres.

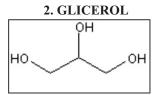


Figura 1. Estructura química del glicerol. Fuente: (http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=glycerine&Units=SI&cTP =on&cMS=on&cGC)

El glicerol es un líquido espeso, neutro, de sabor dulce, que al enfriarse se vuelve gelatinoso al tacto y a la vista, con un punto de ebullición alto. El glicerol puede ser disuelto en agua o alcohol, pero no en aceites. Por otra parte, muchos productos se disuelven en glicerol más fácilmente que en agua o alcohol, por lo que es, también, un buen disolvente.

Tabla 1. Estructura química del glicerol

Nomenclatura IUPAC	1,2,3-Propanotriol	
Otros nombres	Glicerol, Propanotriol, triol	Glicerina, Propan-1,2,3-
Fórmula Semidesarrollada	НОСН2-СНОН-СН2ОН	
Fórmula estructural	C3H8O3	

Fuente: (http://es.wikipedia.org/wiki/Glicerol)

Tabla 2. Propiedades físicas del glicerol

Apariencia	Incoloro
Masa molecular	92,09 uma
Punto de fusión	18-20 °C
Punto de ebullición	290 C
Densidad	1,261 g/cm ³
Viscosidad	1.3923 kg/m·s
Índice de refracción	1.47
Punto de inflamación	160 °C
Temperatura de autoignición	400 °C

Fuente: (http://es.wikipedia.org/wiki/Glicerol)

3. SEPARACIÓN DEL GLICEROL DEL BIODIÉSEL

Según investigaciones en la literatura, existen dos métodos de separación:

3.1 Adición del ácido fosfórico (H3PO4): el glicerol que se obtiene del proceso de producción de biodiésel, contiene restos de metanol, jabones y lejía del catalizador.

La adición del ácido fosfórico (H₃PO₄) convierte el jabón en ácidos grasos libres y lo separa todo en tres capas distintas, con catalizador-fósforo en el fondo, glicerina-metanol en el medio, y ácidos grasos libres encima. El metanol puede ser recuperado del glicerol en la capa media, calentado a 65 °C (150 °F) en un contenedor cerrado.

Al agregar el ácido fosfórico y mezclarlo, la mezcla alcanza un momento de calor de la reacción. Una capa translúcida del glicerol se formará bajo la capa oscura de ácidos grasos libres. Para evitar después la precipitación del catalizador, debe usarse, en nuestro caso que utilizamos NaOH, fosfato de sodio.

La capa del catalizador es amarillenta, la del glicerol es translúcida y del color del jerez y la capa de ácidos grasos libres es mucho más oscura. Hay una separación clara entre cada uno. Entonces las tres capas pueden ser separadas y el metanol se puede quitar del glicerol (Aracil, 2003).

3.2 Adición del ácido clorhídrico (HCl): la mezcla es calentada mediante un recuperador de calor y el intercambiador, y posteriormente es enviado a un depósito, donde aproximadamente el 60 % del contenido de metanol se evapora facilitando las sucesivas operaciones de separación del glicerol de la fase de metiléster.

El glicerol (fase pesada) decanta en el fondo (contiene glicerina, parte del exceso de metanol y prácticamente la totalidad de jabones) y es finalmente enviado a la unidad de tratamiento de glicerina.

El objetivo del tratamiento es la acidificación del flujo de glicerina primaria, para neutralizar los restos de catalizador y para la ruptura de los jabones formados durante la transesterificación. Consecuentemente, los ácidos grasos derivados del proceso son separados y el pH del glicerol purificado es finalmente ajustado. El glicerol es mezclado con ácido clorhídrico (HCl al 36 %). La cantidad de ácido clorhídrico está controlada con un pHmetro automático con el objeto de garantizar un pH inferior a 5 dentro del reactor. (Galdeano, 2005)

4. PURIFICACIÓN DEL GLICEROL

Para el primer método, la capa cruda del glicerol en el medio se acidifica en el proceso y debe neutralizarse con una solución diluida de la lejía, o el bicarbonato de sosa (bicarbonato de sodio, NaHCO3). Esto deja al glicerol industrial con un grado de pureza cercano al 90 %.

Para el segundo método, tenemos el glicerol separado de los ácidos grasos (contenido de metanol y agua), se le adiciona sosa cáustica al 50 %, en donde el pH es neutralizado.

El glicerol neutralizado es destilado del metanol, para la separación final. El glicerol es calentado mediante el flujo de metanol exento del glicerol que está saliendo. El metanol húmedo evaporado es parcialmente condensado en el condensador. El condensado es enviado como reflujo mientras que los vapores remanentes son enviados a la columna de destilación del metanol.

La destilación a temperatura del glicerol, no es aconsejable, dado que esto puede resultar en la descomposición térmica del glicerol, lo que puede liberar acroleína (propenal), un gas cancerígeno. Por esto, la purificación del glicerol se realiza en general mediante una destilación al vacío.

La glicerina bruta obtenida, que se produce en una cantidad del orden del 10 % del biodiésel elaborado, debe ser refinada para obtener un producto con valor agregado, comercializable en los campos químico, farmacéutico y cosmético. Entre lo empleos de la glicerol merecen citarse: solvente, plastificante, edulcorante, suavizante, en la producción de nitroglicerina (ya sea para explosivos o para uso farmacéutico como vasodilatador), cosméticos, jabonería, licores, lubricante, tintas, anticongelante, producción de resinas, esteres para los más variados empleos, humectante, emulsionantes (uso cosmético y alimentación) (Adeeb, 2004).

5. PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención del glicerol, se llevó a cabo una reacción de transesterificación de aceite de higuerilla con metanol en un reactor tipo Batch, utilizando como catalizador hidróxido de sodio (Concei et al., 2007) con una agitación constante de 300 rpm, y una temperatura de 65 °C. La reacción se realizó durante dos horas, al cabo de las cuales se obtuvo una mezcla de esteres metílicos, glicerol, catalizador y jabones. La mezcla fue transferida a un embudo de decantación por tres horas, para ser separada por gravedad de los compuestos, pudiendo ser retirada la capa de glicerol.

5.1 Separación

Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una mezcla de dos fases: la inferior o subproducto (la cual contiene el glicerol) fue decantada junto con residuos como catalizador, jabón y otros; mientras que la fase superior permaneció en el embudo conteniendo principalmente esteres metílicos y parte de residuos mencionados anteriormente. Una vez obtenidas las dos fases, se hizo una centrifugación, para acelerar el proceso de separación.

- 5.2 Purificación
- 5.2.1 La muestra del glicerol utilizada contenía restos de

- 5.2.2 Se efectuó un proceso de acidificación empleando HCl al 31.52 %, controlado por medio de un pHmetro con el fin de mantener un pH inferior a 5, mediante este procedimiento se neutralizaron los restos de catalizador (ver Figura 2).
- 5.2.3 Los ácidos grasos libres presentes en la solución se neutralizaron mediante adición de hidróxido de sodio al 50 %.

5.2.4 A fin de separar el metanol restante, se procedió a destilar la mezcla al vacío utilizando un rotavapor como el





Figura 2. Montaje utilizado para controlar la acidez de la mezcla al agregarle HCl por medio de un pHmetro.

5.3 Caracterización

Después de hacer este tratamiento al glicerol, técnicamente este presentó una pureza del 90 %, adecuada para realizarla en las fases siguientes de caracterización. El glicerol resultante se muestra en la Figura 3.

A partir de la muestra de glicerol purificado por el método descrito en la purificación, de los resultados mostrados en la Tabla 3, obtenidos para la caracterización del glicerol, se observaron los siguientes comportamientos:

5.4 Determinación del punto de fusión

Teóricamente, el punto de fusión del glicerol es de 18-20 °C. La tempera tilizando un montaje con (Figura 3)



Figura 3. Montaje realizado para hallar el punto de ebullición del glicerol 5.5 Determinación del punto de ebullición

En un baño de aceite mineral y con un montaje similar al

5.5 Determinación del punto de ebullición

En un baño de aceite mineral y con un montaje similar al utilizado en el punto de fusión, se halló el punto de ebullición en 293 °C. Comparándolo con el valor teórico (290 °C) se observó una aproximación aceptable que demuestra la eficacia de la purificación del glicerol por el método desarrollado. El montaje se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Montaje utilizado para hallar el punto de ebullición del glicero,

5.6 Balance de masa

Con una muestra inicial de 10.94 gramos de glicerol bruto, se hicieron las pruebas de purificación. Al final de la prueba, el glicerol presentó una masa de 9.05 gramos, indicando una disminución de 1.89 gramos debido a pérdidas generadas por la evaporación del metanol, por el proceso de acidificación y neutralización y por la extracción de mínimas cantidades que permitían el control del proceso.

5.7 Apariencia

El glicerol purificado presentó una apariencia incolora. Al adicionar el HCl, la reacción desprendió partículas de jabón, después de la adición de la soda cáustica, la mezcla tuvo un aspecto viscoso y al final del procedimiento, mediante un calentamiento. se homogenizó. Cuando alcanzó la temperatura



Figura 5. Glicerol obtenido después de haber realizado los procesos de purificación.

6. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En relación con el proceso de transesterificación utilizado para obtener el glicerol, se hacen a continuación algunas observaciones:

La reacción se llevó a cabo adicionando cerca de 1.6 veces la cantidad teórica de metanol, junto con un contenido de 0.1 a 0.5 % de hidróxido de sodio a una temperatura de 80

De esta manera, también se asegura de que la cantidad total de aceite de higuerilla reaccione y no queden pequeñas cantidades que puedan constituirse como interferencia en la calidad, tanto de los esteres metílicos como del glicerol, que fueron obtenidos.

• Se presenta una diferencia importante en la producción de esteres metílicos y glicerol, al utilizar aceite refinado o crudo, reduciéndose la cantidad de biodiésel a un valor entre 93 a 98 % para aceite refinado, mientras que para el aceite crudo la cantidad producida de esteres metílicos puede ser de 67 a 86 %, formándose alrededor de 10 % de glicerol.

Esto se atribuye a la presencia de cerca de 6.66 % de ácidos grasos libres en el aceite crudo, aunque también se sugiere que los fosfolípidos son una fuente de destrucción del catalizador. De esta manera, si se produce aproximadamente 80 % de esteres metílicos y 10 % de glicerol, significa que el 10 % restante son residuos de catalizador, metanol, jabones, mono y diglicéridos, razón por la cual es muy importante el proceso de purificación posterior (Pachauri, 2006).

Se ha demostrado que los compuestos de fósforo del aceite no están presentes en los esteres metílicos, pero los rendimientos se reducen con niveles de fósforo por encima de 50 ppm. Esto es debido principalmente a la dificultad agregada de separar el glicerol de los esteres metílicos.

Agua y ácidos grasos libres inhiben la reacción. Alcoholes de mayor peso molecular son particularmente sensibles a contaminación por agua, razón por la cual en la mayoría de procesos se utiliza metanol y en contadas ocasiones, etanol. El agua hace que el curso de la reacción conlleve el aumento de la formación de jabones.

Los ácidos grasos libres en aceites o grasas podrían convertirse a esteres metílicos empleando catalizadores ácidos, pero no se suelen utilizar debido a que son mucho más lentos que los catalizadores básicos.

6.1 Separación

La separación se efectúa debido a que el glicerol es insoluble en los esteres metílicos (biodiésel). El glicerol presenta un valor mucho más elevado de densidad que los esteres metílicos, así que es fácilmente removido por el proceso de centrifugación y decantación.

6.2 Purificación

El primer paso en la purificación del glicerol fue la adición de ácido clorhídrico que se hizo con el fin de precipitar el catalizador básico en forma de sal (Figura 7) y romper los jabones en ácidos grasos libres. Los ácidos grasos libres no son solubles en el glicerol, por tanto se desplazaron hasta la parte superior de donde pudieron ser removidos. Las sales permanecen con el glicerol, aunque dependiendo de los

Figura 6. Ecuación donde se referencia la formación de sales.

Como se utilizó un catalizador básico, los ácidos grasos libres reaccionaron con el catalizador para formar jabón y agua, tal como se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Ecuación que muestra la producción de jabones y agua utilizando un catalizador básico.

Los jabones que se formaron durante esta reacción son removidos con el glicerol y eliminados por posterior lavado (Osava, 2004).

Después de la acidulación y separación de los ácidos grasos libres, el metanol en el glicerol se removió por medio de un rotavapor. Esta operación no se efectuó antes que la acidulación, puesto que la reacción de transesterificación es reversible, pudiéndose originar ácidos grasos a partir de los esteres formados.

En este punto, el glicerol alcanzó una pureza de aproximadamente 85 %. Este glicerol refinado tomó una pureza de 97 a 98 %, usando destilación al vacío, la cual es proporcionada por el aguino de la Figure 8.



Figura 8. Rotavapor utilizado para hacer la destilación al vacío del glicerol y separar restos de metanol aún presentes en la mezcla.

Fuente: autores del artículo.

6.3 Caracterización

Las principales características del glicerol producido en la reacción de transesterificación del aceite de higuerilla, usando corroctatatizades ridroctato de stordo, se presentanten la Tabla 3.

Contenido de glicerol (Porcentaje p/p)	82.72
Densidad (g/ml)	1,35
Punto de ebullición (°C)	293
Punto de fusión (°C)	18
Viscosidad (kg/m·s)	1.5
Color	Incoloro
Apariencia	Limpia
Índice de refracción a 20 °C	1.48

Las pruebas realizadas al glicerol obtenido tras los procesos de evaporación del metanol, acidificación y neutralización, muestran que propiedades tales como densidad, punto de ebullición, punto de fusión, viscosidad e índice de refracción, se vieron afectadas en pequeña proporción en relación con los datos teóricos, puesto que tras el proceso de purificación, el glicerol obtenido sólo alcanzó un porcentaje de pureza cercano al 97 %. El porcentaje restante está constituido por residuos de catalizador, metanol, sales y compuestos de fósforo, lo que afecta el contenido de glicerol (82.72%).

Un factor determinante que afectó estas características, fue el hecho de que el aceite no se utilizó refinado sino crudo, es decir que contenía un nivel significativo de ácidos grasos libres, lo que ocasionó un aumento en el contenido de jabones y restos mencionados anteriormente. En cuanto a las características organolépticas, presentaba una apariencia incolora y limpia.

Para el glicerol, los valores de viscosidad experimentales disminuyeron con el aumento de la temperatura. Los valores se presentaron en un rango de 6,9-0.38 poise, para un rango de temperaturas entre 24 °C y 94 °C.

La densidad experimental se vio afectada en relación con la teórica, lo que puede ser atribuido a que el porcentaje de pureza alcanzado fue en promedio de 97 %, lo cual significa que pudieron haber permanecido algunos compuestos derivados del proceso de purificación que afectaron la relación de masa y por consiguiente la densidad.

7. CONCLUSIONES

El uso del glicerol derivado de la reacción de transesterificación es de vital importancia para la factibilidad del proceso de producción de los metilesteres, debido al aprovechamiento de este subproducto en la industria química, farmacéutica, de alimentos y automotriz, entre otras.

Los métodos existentes para la purificación del glicerol proporcionan a este compuesto los requerimientos necesarios para la caracterización del mismo, particularmente las reacciones establecidas permitieron lograr una pureza de 97 %.

Para implementar nuevas aplicaciones del glicerol, es fundamental el proceso de caracterización, ya que permite identificar las propiedades adecuadas para las posibles reacciones que faculten la obtención de productos que concedan valor agregado, como es el caso del ácido mesoxálico que representa un componente esencial de medicamentos para el tratamiento de la diabetes, y en la actualidad se realizan investigaciones especializadas acerca de sus posibles usos en medicamentos.

8. REFERENCIAS

- Adeeb, Z. (2004). Glycerol delignification of poplar wood chips in aqueous medium. Energy Educ Sci Technol, 13, 81-8.
- Agudelo, J. R., Sánchez, C. A., Bedoya, I. D. & Sepúlveda, C. (2003). Biodiesel a partir de materias primas autóctonas parte 2: pruebas mecánicas
- Aracil, J. (2003). Proceso UCM de producción de biodiesel materias primas adicionales. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Conceio, M. M., Fernandes, V. J. Jr., Bezerra, A. F., Silva, M. C. D., Santos, M. G., Silva, F. C. & Souza, A. G. (2007). Dynamic kinetic calculation of castor oil Biodiesel. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87(3), 865–869.
- Doran, P. M. (2001). Principios de ingeniería de los bioprocesos. Zaragoza, España: Acribia.
- Galdeano, J. L. (2005). Documento de síntesis del proyecto básico medioambiental para una planta biodiésel en Punta Sollana
- Zierbena. Recuperado de http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/.../planta biodiesel moyresa/eu moyresa/adjuntos/Documento Sintesis.doc
- Germen, J. V. (2005). Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology 86, 1097–1107.
- Pachauri, B. H. (2006). Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers ASABE.
- Pagliaro, M. (1998). Nuovo metodo per convertire la glicerina in un prezioso fine chemical.